

Комплексные (координационные) соединения (А.Вернер, 1893г) образуются при координации ионов или молекул атомом (ионом) хим. элемента. Включают центральный атом (ион) (комплексобразователь) и лиганды, образующие внутреннюю координационную сферу. Ионы, не вошедшие во внутреннюю координационную сферу, составляют внешнюю координационную сферу.

Комплексообразователи - переходные металлы (d-элементы) и их ионы:  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  Cr, Mn.

Лиганды - молекулы с неподеленной парой электронов ( $\text{H}_2\text{O}$ , CO,  $\text{NH}_3$ , NO), и анионы ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{SCN}^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ )

Координационное число - число мест во внутренней сфере комплекса, занятое лигандами. Характерные КЧ - 2,4,6,8 (обычно в 2 раза выше степени окисления комплексобразователя).

Дентатность лиганда - число мест, занимаемое лигандом.

Монодентатные -  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Hal}^-$ ,  $\text{CN}^-$

Бидентатные -  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ,  $\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_2$

Заряд комплексного иона равен алгебраической сумме зарядов, составляющих его ионов.

# Классификация комплексов

название	лиганд	примеры
Аквакомплексы	$H_2O$	$[Ti(H_2O)_6]Cl_3$ , $[Al(H_2O)_6]_2(SO_4)_3$
Аммиакаты	$NH_3$	$[Ni(NH_3)_6]Cl_2$ , $[Co(NH_3)_6]_2(SO_4)_3$
Гидроксокомплексы	$OH^-$	$Na[Sb(OH)_6]$ , $K_3[Cr(OH)_6]$
Ацидокомплексы	анионы	$Na_3[Ag(S_2O_3)_2]$ , $Na_3[AlF_6]$
Циклические или хелатные комплексы	полиден- татные ли- ганды	
Катионные		$[Ni(NH_3)_6]Cl_2$ , $[Ag(NH_3)_2]OH$
Анионные		$H[AuCl_4]$ , $Na_3[AlF_6]$
Смешанные		$[Co(NH_3)_6]_2 \cdot [Re(CN)_8]_3$
Нейтральные		$Cr(CO)_6$ , $Fe(CO)_5$

## Номенклатура комплексных соединений

$[Fe(CO)_5]$  - пентакарбонилжелезо

$[Ag(NH_3)_2]Cl$  - хлорид диамминсеребра (I)

$[Ag(NH_3)_2]^+$  - катион диамминсеребра (I)

$[Pt(NH_3)_4Cl_2]Cl_2$  -хлорид

дихлоротетраамминплатины (IV)

$K_4[Fe(CN)_6]$  - гексацианоферрат (II) калия

$H[AuCl_4]$  - тетрахлороаурат (III) водорода

$[PtCl_4]^{2-}$  - тетрахлороплатинат (II) -ион

# Природа химической связи в комплексных соединениях

Координационная (донорно-акцепторная) связь возникает за счет неподеленной электронной пары лиганда (донор) и свободной орбитали центрального атома (акцептор).

	3d					4s	4p		
Zn	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓			
Zn <sup>2+</sup>	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓				
[Zn(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ] <sup>2+</sup>	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓

sp<sup>3</sup> - гибридизация  
тетраэдр

	5d					6s	4p		
Pt	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑			
Pt <sup>2+</sup>	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓					
[Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ] <sup>2+</sup>	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	

dsp<sup>2</sup> - гибридизация  
плоский квадрат

	5d					6s	4p		
Pt	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑			
Pt <sup>4+</sup>	↑↓	↑↓	↑↓						
[Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ] <sup>4+</sup>	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓

d<sup>2</sup>sp<sup>3</sup> - гибридизация  
октаэдр

	4d					5s	5p		
Ag	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑			
Ag <sup>+</sup>	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓				
[Ag(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓		

sp - гибридизация  
линия

	3d					4s	4p		
Cr	↑	↑	↑	↑	↑	↑			
Fe	↑↓	↑	↑	↑	↑	↑↓			
Ni	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑	↑↓			

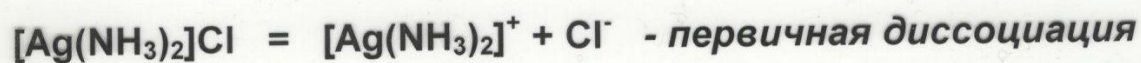
	3d					4s	4p		
Cr*	↑↓	↑↓	↑↓						
Fe*	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓					
Ni*	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓				

Cr(CO)<sub>6</sub> - октаэдр, d<sup>2</sup>sp<sup>3</sup> - гибридизация,  
 Fe(CO)<sub>5</sub> - тригональная бипирамида, dsp<sup>3</sup> - гибридизация,  
 Ni(CO)<sub>4</sub> - тетраэдр, sp<sup>3</sup> - гибридизация.

## Устойчивость комплексных соединений в растворах.

В р-рах ионные комплексы диссоциируют *ступенчато*.  
Первичная диссоциация с отщеплением внешнесферных ионов протекает практически нацело.

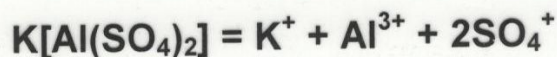
Вторичная диссоциация с распадом внутренней сферы протекает обратимо.



Константа нестойкости комплекса - константа равновесия вторичной диссоциации

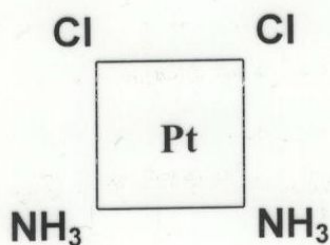
$$K_{\text{нест}} = \frac{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2}{[[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+]} = 6,8 \cdot 10^{-8}$$

*Двойные соли* (комплексы с неустойчивой внутренней сферой) диссоциируют практически нацело:



## Изомерия комплексных соединений.

Цис-изомер



транс-изомер

